铁(III)卟啉催化 β -胡萝卜素分解动力学研究

阮文娟 朱志昂 黄小群 陈荣悌 江冬青**

(南开大学化学系, ** 南开大学中心实验室, 天津 300071)

摘要 使用 Beckmann DU-8B 紫外可见分光光度计研究了以氯合四 - 间三甲苯基卟啉铁(III)(FeTMPCl)为催化剂, 间氯过氧化苯甲酸(*m*CPBA)为氧化剂, 咪唑(I_m)、2-甲基咪唑(MeI_m)、2-乙基-4-甲基咪唑(EMI_m)为轴向配体, 催化 β -胡萝卜素(β -cte)氧化分解为维生素 A 的动力学规律, 提出了反应机理, 研究了温度、催化剂浓度、氧化剂浓度及轴向配体对反应速率的影响. 应用 Gauss-Newton-Marquardt 方法求得各基元反应的有关动力学参数.

关键词 氯合四 - 间三甲苯基卟啉铁(III), 氧化分解, 反应机理, β -胡萝卜素

目前, 对于以金属卟啉作为催化剂的烯烃氧化反应的研究愈来愈广泛和深入. 我们以氯合四 - 间三甲苯基卟啉铁(III)为催化剂, 间氯过氧化苯甲酸为氧化剂, 模拟人体和动物体内的加氧酶对 β -胡萝卜素催化分解为维生素 A 的生化反应, 研究其动力学过程, 探讨反应机理, 考查各种因素的影响.

1 实验部分

FeTMPCl 按文献方法合成^[1], 产品进行紫外可见光谱和核磁共振波谱分析及元素分析, 元素分析结果如表 1 所示. *m*CPBA 按文献方法合成^[2], 经熔点测定和红外光谱鉴定、咪唑、2-甲基咪唑均经无水乙醇重结晶. 2-乙基-4-甲基咪唑为分析纯试剂, β -胡萝卜素为进口生化试剂, 其它均为分析纯试剂.

表 1 FeTMPCl 的元素分析结果

Table 1 Results of elemental analysis of the compound FeTMPCl

<i>w</i> _C		<i>w</i> _H		<i>w</i> _N	
Calcd	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
.7710	.7650	0.0601	0.0589	0.0642	0.0657

w: mass fraction

反应在 *m*CPBA 大大过量的条件下, 采用尝试法可确定对 β -cte 为假一级反应. 尝试结果列于表 2, 其中 *n* 为反应级数, *r* 为线性相关系数.

表 2 反应级数的确定

Table 2 Determination of the reaction order

<i>n</i>	0.5	1.0	1.5	2.0
<i>r</i>	0.9885	0.9998	0.9319	0.8247

1992-08-03 收到初稿, 1993-1-15 收到修改稿. 联系人: 朱志昂 * 国家自然科学基金资助项目

实验中各反应组分的浓度范围分别为: β -cte 为 $8.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, FeTMPCl 为 $1 \times 10^{-6} \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, mCPBA 为 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 轴向配体 L 为 $8 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 溶剂为二氯甲烷, 温度范围为 $20 \pm 0.1 \sim 32 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

在 $330 \sim 600 \text{ nm}$ 波长范围内记录的 β -cte 的吸光度随时间变化的谱图表明, 在 455 nm 处吸光度随时间变化较大而其它物质的干扰又可忽略不计, 故在 455 nm 处跟踪反应. 实验数据采用 Guggenheim^[3] 方法用 IBM-PC 微机处理, 得到假一级表现速率常数 k_{obs} .

2 实验结果与讨论

2.1 β -胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸体系

在这个反应体系中, FeTMPCl 的浓度为零. 测定得到的 β -cte 分解反应的 k_{obs} 与氧化剂 mCPBA 浓度之间的关系如图 1 所示. 分析所得到的实验结果发现, k_{obs}^{-1} 与 $[m\text{CPBA}]^{-1}$ 呈很好的线性关系 (相关系数为 0.997). 根据这个实验规律, 提出该体系可能的反应机理如下

mCBA 为间氯苯甲酸.

由上述反应机理可推导出 k_{obs} 与 $[m\text{CPBA}]$ 之间的关系为

$$k_{\text{obs}} = k'_2 K'_1 [m\text{CPBA}] / (1 + K'_1 [m\text{CPBA}]) \quad (3)$$

(3) 式与实验结果能很好地吻合. 采用 Gauss-Newton-Marquardt 方法, 用 (3) 式对实验数据进行非线性拟合, 求得预平衡平衡常数 $K'_1 = 334.4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$, 速率常数 $k'_2 = 1.855 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 图 1 中的曲线为拟合曲线.

图 1 28 °C 时, $k_{\text{obs}} \sim [m\text{CPBA}]$ 关系图.
Fig.1 Plot of k_{obs} vs. $[m\text{CPBA}]$ at 28 °C

图 2 $[\text{FeTMPCl}] = 1.120 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 不同温度下, $k_{\text{obs}} \sim [m\text{CPBA}]$ 关系图

Fig.2 Plot of k_{obs} vs. $[m\text{CPBA}]$ at different temperatures

2. β -胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸-氯合四-间三甲苯基卟啉铁(III)体系

在 $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $24 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、 $28 \text{ } ^\circ\text{C}$ 和 $32 \text{ } ^\circ\text{C}$ 四个温度下, 分别测定在 FeTMPCl 浓度一定时, k_{obs} 与 $[m\text{CPBA}]$ 之间的关系如图 2 所示, 以及在 mCPBA 浓度一定条件下 k_{obs} 与 $[\text{FeTMPCl}]$ 之间的关系如图 3 所示.

图 3 $[mCPBA]=1.196 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 不同温度下, $k_{\text{obs}} \sim [\text{FeTMPCl}]$ 关系图

Fig.3 Plot of k_{obs} vs. $[\text{FeTMPCl}]$ at different temperatures

图 4 $[mCPBA]=1.196 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{FeTMPCl}]=8.959 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 28 °C 时, $k_{\text{obs}} \sim [L]$ 关系图

Fig.4 Plot of k_{obs} vs. $[L]$ at 28 °C

分析图 2 所示实验数据, 发现在四个温度下, k_{obs}^{-1} 与 $[mCPBA]^{-1}$ 之间均为良好的直线关系 (相关系数分别为 0.998, 0.997, 0.995, 0.995). 分析图 3 所示实验数据, 发现在 FeTMPCl 浓度较低时, k_{obs} 与 $[\text{FeTMPCl}]$ 呈线性关系, 在 FeTMPCl 浓度较高时, k_{obs} 近似为常数, 即 k_{obs} 与 $[\text{FeTMPCl}]$ 之间的关系可表示如下 (式中 a_i 为常数)

$$k_{\text{obs}} = (a_1[\text{FeTMPCl}] + a_2)/(a_3[\text{FeTMPCl}] + a_4) \quad (4)$$

根据以上实验规律, 我们提出该反应体系可能的反应机理如下:

由上述反应机理我们可推得 k_{obs} 与 $[mCPBA]$ 和 $[\text{FeTMPCl}]$ 之间的关系为

$$k_{\text{obs}} = (k_1 K_1 K_2 [\text{FeTMPCl}] [mCPBA] + k_2 K_i [mCPBA]) / (1 + K_i [mCPBA] + K_1 K_2 [\text{FeTMPCl}] [mCPBA]) \quad (10)$$

当 $[\text{FeTMPCl}]$ 保持不变时, (10) 式可简化为

$$k_{\text{obs}} = a_5 [mCPBA] / (1 + a_6 [mCPBA]) \quad (11)$$

其中: $a_5 = k_1 K_1 K_2 [\text{FeTMPCl}] + k_2 K_i$, $a_6 = K_i + K_1 K_2 [\text{FeTMPCl}]$. 当 $[mCPBA]$ 保持不变时, (10) 式可简化为:

$$k_{\text{obs}} = (a_7 [\text{FeTMPCl}] + a_8) / (a_9 + a_{10} [\text{FeTMPCl}]) \quad (12)$$

其中:

$$a_7 = k_1 K_1 K_2 [mCPBA], a_8 = k_2 K_i [mCPBA], a_9 = 1 + K_i [mCPBA], a_{10} = K_1 K_2 [mCPBA]$$

(11)、(12) 两式与该体系的实验规律是一致的。

根据 (11)、(12) 两式, 分别对实验数据进行非线性拟合, 求得反应机理中各基元步骤的动力学参数列于表 3。表 3 中的 s 为偏差平方和。

表 3 不同温度下 β -cte 与 $mCPBA$ 反应的动力学数据

Table 3 The kinetic parameters of the reaction of β -cte with $mCPBA$ at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	$10^{-7} K_1 K_2 / \text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6$	$K_i / \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$	$10^4 \frac{k_1}{s^{-1}}$	$\frac{10^4 k_2}{s^{-1}}$	$10^8 S$
20	1.159	313.0	4.869	1.350	0.3798
24	6.004	289.9	6.088	1.985	2.141
28	9.124	279.8	7.731	2.098	7.332
32	14.35	256.2	9.139	2.690	4.650
$\Delta H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	148.8	-11.85			
$\Delta S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	645.8	7.343			
$\Delta^\ddagger H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			37.19	37.12	
$\Delta^\ddagger S_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$			-181.2	-172.6	
$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			39.69	41.44	

由 Eyring 公式:

$$\ln(k/T) = -\Delta^\ddagger H_m / (RT) + \Delta^\ddagger S_m / R + \ln(R/(N_A h)) \quad \text{以及} \quad \ln k = -E_a / (RT) + B$$

可求得摩尔活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$ 和摩尔活化熵 $\Delta^\ddagger S_m$ 及活化能 E_a 。由热力学公式

$$\ln K = -H_m^\circ / (RT) + \Delta S_m^\circ / R$$

可求得对应于 $K_1 K_2$ 和 K_i 的标准摩尔焓 $\Delta^\ddagger H_m^\circ$ 和标准摩尔熵 $\Delta^\ddagger S_m^\circ$, 其结果一并列于表 3 中。

反应产物采用荧光光谱分析确定为维生素 A。从表 3 数据可以看出, $K_1 K_2$ 、 k_1 及 k_2 均随温度的升高而增加, 表明 (5)、(6) 两式所示反应的总效果是吸热的, (7)、(9) 两式所示反应有正值活化能, 而 K_i 则随温度的升高而下降, 说明该反应步骤生成的中间物 $[\beta\text{-cte-}mCPBA]$ 随温度的增加而变得愈不稳定, 即这一步为放热过程。从表 3 中的焓变数据也可得到同样的结论。

图 5 $[\text{FeTMPCl}] = 8.959 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{I}_m] = 8.969 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 28°C
 时, $k_{\text{obs}} \sim [mCPBA]$ 的关系图

Fig.5 Plot of k_{obs} vs. $[mCPBA]$ at 28°C

观察 (5)、(6) 和 (8) 三式所示反应, 虽然左边的粒子数多于右边, 但由于二氯甲烷在反应体系中能与反应组分 FeTMPCl 、 $mCPBA$ 、 $mCBA$ 、 $\beta\text{-cte}$ 和维生素 A 形成氢键,

同时对这些组分又具有较强的溶剂化作用, 因此使得这些粒子在体系中的运动自由度大大降低, 所以对 (5)、(6) 和 (8) 三式所示的反应有 $\Delta S_{m,1.2} > 0$, $\Delta S_{m,i} > 0$, 同理, 对 (7)、(9) 二式所示反应有 $\Delta^\ddagger S_{m,1} < 0$, $\Delta^\ddagger S_{m,2} < 0$ 。

比较 β -cte-mCPBA 体系和 β -cte-mCPBA-FeTMPCl 体系可以发现, FeTMPCl 的存在可以加速 β -cte 的氧化分解, 这是因为一方面氧通过与 FeTMPCl 生成氧化铁卟啉中间体而传递至底物过程的活化能低于氧从氧化剂直接传递至底物过程的活化能; 另一方面 FeTMPCl 的存在也为 β -cte 的分解提供了一个平行进行的反应。

目前的大量研究认为, 氧经铁卟啉传递至底物, 首先生成一个氧化铁中间体^[4], 这时氧被大大激活, 能迅速与底物反应。生成的氧化铁中间体已被证实为 Fe(IV)^+ (正离子自由基)^[5], 推测其生成步骤为:

2.3 β -胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸-氯合四-间三甲苯基卟啉铁-轴向配体 L 体系

在该反应体系中, 分别以 I_m 、 MeI_m 、 EMI_m 作为 FeTMPCl 的轴向配体, 在 β -cte、mCPBA 和 FeTMPCl 浓度一定的条件下, 测定 k_{obs} 与 $[\text{I}_m]$ 、与 $[\text{MeI}_m]$ 和与 $[\text{EMI}_m]$ 之间的关系如图 4 所示。分析所得实验数据发现, k_{obs} 与 $[\text{I}_m]$ 之间, k_{obs} 与 $[\text{EMI}_m]$ 之间的经验关系可分别表示如下 (式中 b_i 为常数):

$$k_{\text{obs}} = (b_1 + b_2[\text{I}_m] + b_3[\text{I}_m]^2) / (b_4 + b_5[\text{I}_m] + b_6[\text{I}_m]^2) \quad (13)$$

$$k_{\text{obs}} = (b_7 + b_8[\text{EMI}_m]) / (b_9 + b_{10}[\text{EMI}_m]) \quad (14)$$

在该反应体系中, 固定 β -cte、FeTMPCl 和 I_m 的浓度, 测定 k_{obs} 与 $[\text{mCPBA}]$ 之间的关系, 结果如图 5 所示。研究发现在此反应体系中 k_{obs}^{-1} 与 $[\text{mCPBA}]^{-1}$ 仍为很好的直线关系 (相关系数为 0.996)。由此可得 k_{obs} 与 $[\text{mCPBA}]$ 的经验关系式为

$$k_{\text{obs}} = b_{11}[\text{mCPBA}] / (b_{12} + b_{13}[\text{mCPBA}]) \quad (15)$$

根据以上实验结果, 我们对轴向配体配位数为 2 (如 I_m) 和配位数为 1 (如 EMI_m) 的情况^[6] 分别提出反应机理如下:

机理 1 (配位数为 2)

$$[\beta\text{-cte} - m\text{CPBA}] \xrightarrow{k_2} \text{产物} + m\text{CBA} \quad (22)$$

(19)、(20) 式中 Imj 的下标 j 分别为 0、1 和 2.

为书写方便, 以 P 表示 FeTMPCl , 以 O 表示 $m\text{CPBA}$, 由上述机理可求得 k_{obs} 与 FeTMPCl 浓度、 $m\text{CPBA}$ 浓度和 Im 浓度之间的关系为

$$k_{\text{obs}} = \{k_1 K_4 [O] (K_1 [P] + K_2 K_5 [P] [\text{Im}] + K_3 K_5 K_6 [P] [\text{Im}]^2) + k_2 K_i [O]\} / \\ \{1 + K_i [O] + K_4 [O] (K_1 [P] + K_2 K_5 [P] [\text{Im}] + K_3 K_5 K_6 [P] [\text{Im}]^2)\} \quad (23)$$

(23) 式中的 K_5 、 K_6 分别为 FeTMPCl 与 Im 反应的一级和二级配位平衡常数. 当反应体系的 $[m\text{CPBA}]$ 和 $[\text{FeTMPCl}]$ 一定时, (23) 式可化为

$$k_{\text{obs}} = (C_1 + C_2 [\text{Im}] + C_3 [\text{Im}]^2) / (C_4 + C_5 [\text{Im}] + C_6 [\text{Im}]^2) \quad (24)$$

(24) 式与实验规律 (13) 式是一致的. 而当 $[\text{FeTMPCl}]$ 和 $[\text{Im}]$ 一定时, (23) 式可化为

$$k_{\text{obs}} = C_7 [m\text{CPBA}] / (C_8 + C_9 [m\text{CPBA}]) \quad (25)$$

同样, (25) 式也与 (15) 式相吻合.

机理 2 (配位数为 1, 以 L 表示 EMI_m)

(28)、(29) 式中 L_j 的下标 j 分别为 0 和 1.

由机理 2 可推导得到:

$$k_{\text{obs}} = \{(k_1 K_2 K_3 [P][0] + k_2 K_i [0]) + k_1 K_2 K_3 \beta [P][0][L]\} / \{(1 + K_i [0]) \\ + K_1 K_3 [P][0] + K_2 K_3 \beta [P][0][L]\} \quad (32)$$

(32) 式中的 β 为 FeTMPLCl 与 EMI_m 反应的轴配平衡常数. 由 (32) 式可以看出, 当反应体系的 FeTMPCl 和 $m\text{CPBA}$ 浓度一定时, k_{obs} 与 $[L]$ 之间的关系可表示为:

$$k_{\text{obs}} = (C_{10} + k_1 C_{11} [L]) / (C_{12} + C_{11} [L]) \quad (33)$$

(33) 式与实验结果 (14) 式相一致.

分别以 (24)、(25) 式对实验数据进行非线性拟合, 可求得机理中的动力学参数如表 4 所示.

表 4 28 ℃时, β -cte 与 m CPBA 反应的动力学数据
Table 4 The kinetic parameters of the reaction of β -cte with m CPBA at 28 ℃

	data		data
$10^3 k_1/s^{-1}$	2.083	K_3/K_1	17.43
$10^3 k_2/s^{-1}$	2.098	K_3/K_2	4.981×10^4
$K_1/mol^{-1} \cdot dm^3$	279.8	$K_1 K_4/mol^{-2} \cdot dm^6$	5.362×10^6
$K_5/mol^{-1} \cdot dm^3$	100.9	$K_2 K_4/mol^{-2} \cdot dm^6$	4.912×10^4
$K_6/mol^{-1} \cdot dm^3$	403.6	$K_3 K_4/mol^{-2} \cdot dm^6$	9.346×10^7
$K_6=4K_5$ [7]			

从实验结果可以看出, 将咪唑类物质加入到 β -cte- m CPBA-FeTMPCl 反应体系中可加速反应的进行. 由表 4 数据可知, $K_3 \gg K_1$, 说明咪唑轴配后的 FeTMPCl 更易与 m CPBA 反应而生成带有咪唑轴配体的活性中间物. 这主要是由于咪唑与金属离子成键后, 导致金属离子上的电子云密度增加, 从而使过氧化物的过氧键易于断裂, 使氧化铁卟啉中间体更容易生成. 同时, 咪唑在反应体系中还起着碱性催化剂的作用 [8], 它的电子给予作用同样加速了过氧键的断裂.

参 考 文 献

- 1 Adler A D, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**: 2443
- 2 *Org. Syn.* **1970**, **50**(15): 276
- 3 Moore J W, et al. *Kinetics and Mechanism*, 3th Ed. 1981, 70
- 4 (a) Groves J T, Watanabe Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**: 507 (b) Watanabe Y, Yamaguchi K, Morishima I, et al. *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**: 2581 (c) Groves J T, Watanabe Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**: 8443
- 5 Bose B, Lang L, Momurry J T, Groves J T. *Chem. Phys.*, **1983**, **79**: 1122
- 6 朱志昂, 阮文娟, 陈荣佛, 江冬青. 高等学校化学学报, 待发表
- 7 Naruta Y, Maruyama K. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, **28**(39): 4553
- 8 Battioni P, Renaud J P, Bartoli J F, et al. *Rec. Trav. Chin. Pays-Bas*, **1987**, **106**: 332

Kinetic Study on Porphinatoiron (III) Catalyzing Decomposition of β -Carotene

Ruan Wenjuan Zhu Zhiang Huang Xiaoqun Chen Rongti
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Jiang Dongqing
(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A spectrophotometric study of the kinetics of β -carotene oxidative decomposition to vitamin A is reported in this paper. Meso-tetramesityl-porphinatoiron (III) chloride (FeTMPCl) was used as catalyst and m -chloroper-benzoic acid (m CPBA) as oxidant in dichloromethane. The reaction mechanism was postulated. The experimental data were simulated with IBM-PC computer. The kinetic parameters of the elementary steps were obtained. The activation enthalpy $\Delta^\ddagger H_m$ and activation entropy $\Delta^\ddagger S_m$ and standard molar enthalpy change ΔH_m and standard molar entropy change ΔS_m of the elementary steps were calculated. The effect of various ligands on the rate of reaction was also examined.

Keywords: meso-tetramesitylporphinatoiron(III) chloride, Oxidative decomposition, Reaction mechanism, β -Carotene.